

AW

Abstract (Basic): JP 7150078 A

Process comprises: (1) coating UV-curable conductive coating compsn. (A) contg. electroconductive powder (A1) consisting chiefly of tin oxide, (meth) acrylate cpd. (A2) contg. two or more (meth)acryloyl gps., photoinitiator (A3) and organic solvent (A4) on surfaces of plastic plates (B); (2) drying; then (3) irradiating with UV rays to form cured films. (3) is performed by 1st irradiating with UV rays contg. no UV rays of wavelengths shorter than 300 nm and longer than 400 nm and secondly irradiating UV rays contg. no UV rays of wavelengths longer than 300 nm.

USE - (M) is suitable for mfg. antistatic plastic plates which are used in the electronic industry as containers of semiconductor wafers, floors and/or walls of mfg. plants of semiconductors and various electronic and electric members.

ADVANTAGE - (M) can efficiently produce antistatic plastic plates with a short process line and without causing deformation like warpage.

Dwg.0/0

Title Terms: ANTISTATIC; PLASTIC; PLATE; MANUFACTURE; USEFUL; ELECTRONIC; INDUSTRIAL; COMPRISE; COATING; ULTRAVIOLET; CURE; TYPE; CONDUCTING; COATING; COMPOSITION; CONTAIN; ELECTROCONDUCTING; POWDER; SURFACE; PLASTIC; PLATE

Derwent Class: A85; G02; L03; U11

International Patent Class (Main): C09D-005/24

International Patent Class (Additional): C09D-004/02

File Segment: CPI; EPI

Manual Codes (CPI/A-N): A04-F06E; A08-M09A; A08-S04; A09-A03; A11-B05;

A11-C02B; A11-C02C; A12-E01; G02-A05B; L03-D05A; L03-H04B

Manual Codes (EPI/S-X): U11-C15B

Polymer Indexing (PS):

<01>

001 017; G0817-R D01 D51 D54 G0975-R D55; H0000; P0088-R; L9999 L2573 L2506; K9472; M9999 M2073; K9869 K9847 K9790; K9723; S9999 S1627 S1605

002 017; ND01; ND07; N9999 N7090 N7034 N7023; N9999 N7158 N7034 N7023; K9574 K9483; K9687 K9676; K9712 K9676; B9999 B3305 B3292 B3190; Q9999 Q7330-R; Q9999 Q7476 Q7330; Q9999 Q7498 Q7330; Q9999 Q6848 Q6826; Q9999 Q6893 Q6826; B9999 B3758-R B3747; N9999 N6780-R N6655; N9999 N5856

003 017; D01 D18-R F23; C999 C077 C000; C999 C293

004 017; D01 F48; C999 C088-R C000; C999 C293

005 017; D01 S- 6A; C999 C077 C000; C999 C293

006 017; G3270-R D00 F20 O- 6A Sn 4A G2482-R Sb 5A; A999 A135; S9999 S1514 S1456; B9999 B5209 B5185 B4740

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-150078

(43) 公開日 平成7年(1995)6月13日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 5/24	P Q W			
4/02	P D V			

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-301894

(22) 出願日 平成5年(1993)12月1日

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者 丸山 耕司

滋賀県草津市野村6-7-11

(54) 【発明の名称】 帯電防止プラスチックプレートの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 生産ラインを長くすることなく反り等変形が生じ難い帯電防止プラスチックプレートの製造方法を提供すること。

【構成】 酸化錫を主成分とする導電性粉末、分子内に少なくとも2個以上のアクリロイル基若しくはメタクリロイル基を有する(メタ)アクリレート化合物、光重合開始剤及び有機溶剤が含まれた紫外線硬化型導電性塗料をプラスチックプレートの表面に塗布し、乾燥した後、紫外線を照射して硬化塗膜を形成する帯電防止プラスチックプレートの製造方法であって、上記紫外線硬化型導電性塗料に対して300nm以下と400nm以上の波長領域の光を有しない紫外線を照射した後、300nm以上の波長領域の光を有しない紫外線を照射して硬化塗膜を形成することを特徴とする。この方法においては余分な光をカットして硬化塗膜を得ているため紫外線照射時におけるプラスチックプレートの温度上昇を防止でき、かつ、硬化速度の低下も僅かとなる。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化錫を主成分とする導電性粉末、分子内に少なくとも2個以上のアクリロイル基若しくはメタクリロイル基を有する(メタ)アクリレート化合物、光重合開始剤及び有機溶剤が含まれた紫外線硬化型導電性塗料をプラスチックプレートの表面に塗布し、乾燥した後、紫外線を照射して硬化塗膜を形成する帯電防止プラスチックプレートの製造方法において、
上記紫外線硬化型導電性塗料に対して300nm以下と400nm以上の波長領域の光を有しない紫外線を照射した後、300nm以上の波長領域の光を有しない紫外線を照射して硬化塗膜を形成することを特徴とする帯電防止プラスチックプレートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は帯電防止プラスチックプレートの製造方法に係り、特に、反り等変形が生じ難い帯電防止プラスチックプレートの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 半導体ウエハー保存容器、電子、電気部材、半導体の製造工場の床材、壁材等は、その用途によって帯電防止効果を有することが必要である。そのために、従来はこれ等部材をカーボン粉末や金属粉末入り塗料でコーティングしたり、あるいはカーボン粉末、カーボン繊維、金属繊維等を樹脂に練り込んで形成する方法等が採られている。

【0003】 しかし、これ等の従来法では塗膜及び成型品自体が着色しているために不透明であり、内容物を透視することができず、透明性が必要な用途には使用することができないという欠点がある。

【0004】 このような問題を解決するため、特開昭57-85866号公報には、酸化錫を主成分とする導電性微粉末を塗料バインダー中に含有させた塗料が開示されている。この塗料は透明でかつ帯電防止機能を有する塗膜を形成し得るが、塗料バインダーが熱可塑性樹脂にて構成されているため、得られた塗膜は一般に耐擦傷性・耐溶剤性を発現し得ない欠点があった。

【0005】 一方、特開昭60-60166号公報には、上述した耐擦傷性・耐溶剤性を向上させるため、酸化錫を主成分とする導電性微粉末を光硬化性塗料バインダー中に含有させ紫外線又は可視光線等で硬化させる塗料が提案されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、特開昭60-60166号公報記載の塗料は、この塗料中に含まれる酸化錫を主成分とする導電性微粉末が紫外線を吸収する性質を有しているため塗膜の紫外線硬化速度が遅くなる欠点があり、かつ、空气中で硬化させるために酸素阻害を受けて上記硬化速度が更に低下する問題点を有して

いた。

【0007】 このため、多量の紫外線を照射する必要があるが、多量の紫外線を一度に照射すると発熱に伴うプラスチックプレートの変形が問題となる。

【0008】 他方、紫外線照射ラインを長くして弱い紫外線を徐々に照射する方法も考えられる。しかし、それを実現するためには生産ラインを長くする必要がありコスト面で不利となる問題を有していた。

【0009】 本発明はこのような問題点に着目してなされたもので、その課題とするところは、生産ラインを長くすることなく反り等変形が生じ難い帯電防止プラスチックプレートの製造方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】 このような技術的背景の下、本発明者は上記問題を解決するため鋭意研究重ねたところ、被照射物に対し300nm以下と400nm以上の波長領域の光を有しない紫外線を照射した場合には被照射物の温度が若干上昇するのに対し、300nm以上の波長領域の光を有しない紫外線を照射した場合には被照射物の温度上昇が僅かであることを見出した。

【0011】 また、紫外線硬化型導電性塗料は、その塗膜に対し紫外線を照射した時、硬化の初期は主に365nm付近の紫外線で硬化が進むが、硬化が進むにつれて200nm～300nm付近の紫外線で硬化する割合が増える性質を有していることを見出した。本発明はこれ等発見に基づき完成されるに至ったものである。

【0012】 すなわち、請求項1に係る発明は、酸化錫を主成分とする導電性粉末、分子内に少なくとも2個以上のアクリロイル基若しくはメタクリロイル基を有する(メタ)アクリレート化合物、光重合開始剤及び有機溶剤が含まれた紫外線硬化型導電性塗料をプラスチックプレートの表面に塗布し、乾燥した後、紫外線を照射して硬化塗膜を形成する帯電防止プラスチックプレートの製造方法を前提とし、上記紫外線硬化型導電性塗料に対して300nm以下と400nm以上の波長領域の光を有しない紫外線を照射した後、300nm以上の波長領域の光を有しない紫外線を照射して硬化塗膜を形成することを特徴とするものである。

【0013】 このような技術的手段において300nm以下と400nm以上の波長領域の光を有しない紫外線は、中圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ等の紫外線ランプの300nm以下と400nm以上の波長領域の光をカットすることにより得られる。また、300nm以上の波長領域の光を有しない紫外線は、上記と同様のランプの300nm以上の波長領域の光をカットすることにより得られる。

【0014】 300nm以下と400nm以上の波長領域の光を有しない紫外線を照射すると若干温度が上がるが、300nm以上の波長領域の光を有しない紫外線を照射してもほとんど被照射物の温度は上がらない。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

【0015】従って、300nm以下と400nm以上の波長領域の光を有しない紫外線を温度が上がり過ぎない程度に照射した後、300nm以上の波長領域の光を有しない紫外線を照射することにより、被照射物の温度を上げないで紫外線硬化させることが可能となる。尚、光をカットした場合、塗膜の硬化速度の低下が問題となることが多いが、光を全くカットしない場合に較べてライン速度は70%~80%に低下するだけであり、ライン速度的には影響が少ない。

【0016】また、この技術的手段においては、酸化錫を主成分とする導電性粉末、分子内に少なくとも2個以上のアクリロイル基若しくはメタクリロイル基を有する(メタ)アクリレート化合物、光重合開始剤及び有機溶剤が含まれた紫外線硬化型導電性塗料を適用することを前提としている。そして、2個以上のアクリロイル基若しくはメタクリロイル基を有する(メタ)アクリレート化合物としては、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ノナエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラプロピレンエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ノナプロピレンエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、グリセロールトリ(メタ)アクリレート、トリス-(2-ヒドロキシエチル)-イソシアヌル酸エステル(メタ)アクリレート、2, 2-ビス[4-(アクリロキシジエトキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(メタクリロキシジエトキシ)フェニル]プロパン、3-フェノキシ-2-プロパノイルアクリレート、1, 6-ビス(3-アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピル)-ヘキシルエーテル等が挙げられる。

【0017】一方、上記導電性粉末は酸化錫を主成分とするものであり、アンチモンを0.1~20重量%含有する酸化錫が好適に使用される。また、その粒径が大きくなると可視光線を散乱し、得られた塗膜の透明性が低下するのでその粒径は0.4 μ m以下に限定される。

【0018】また、この技術的手段において適用される光重合開始剤としては、例えば、ジフェニルモノサルファイド、ジベンゾチアゾイルモノサルファイド及び、ジサルファイド等のサルファイド類；チオキサントン、2-エチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン等のチオキサントン誘導体；ヒドラゾン、アゾビスイソプロピロニトリル等のア

ゾ化合物；ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾフェノン、ジメチルアミノベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ベンジルアントラキノン、 ϵ -ブチルアントラキノン、2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-アミノアントラキノン、2-クロロアントラキノン等の芳香族カルボニル化合物；p-ジメチルアミノ安息香酸メチル、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、p-ジメチルアミノ安息香酸ブチル、p-ジエチルアミノ安息香酸イソプロピル等のジアルキルアミノ安息香酸エステル；ベンゾインパーオキシド、ジ- ϵ -ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、キュメンハイドロパーオキシド等の過酸化物；9-フェニルアクリジン、9-p-メトキシフェニルアクリジン、9-アセチルアミノアクリジン、ベンズアクリジン等のアクリジン誘導体；9, 10-ジメチルベンズフェナジン、9-メチルベンズフェナジン、10-メトキシベンズフェナジン等のフェナジン誘導体；6, 4', 4"-トリメトキシ-2, 3-ジフェニルキノキサリン等のキノキサリン誘導体；2, 4, 5-トリフェニルイミダゾイル二量体、2-ニトロフルオレン、2, 4, 6-トリフェニルピリリウム四弗化ホウ素塩、2, 4, 6-トリス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、3, 3'-カルボニルビスクマリン、チオミヒラーケトン等が適用できる。

【0019】また、有機溶剤としては特に限定されないが、沸点が低いもの若しくは揮発性の高いものは塗工中の蒸発により塗料粘度が変化する問題があり、高沸点のものは乾燥工程に時間を要することになる。そのため、沸点60~160℃程度の溶剤が好ましく、また、導電体との親和性のため酸素を含有するものを含むことが望ましい。例えば、シクロヘキサノン、エチレングリコールモノメチルエーテル(メチルセロソルブ)、エチレングリコールモノエチルエーテル(エチルセロソルブ)、ジエチレングリコールジメチルエーテル、酢酸ブチル、イソプロピルアセトン、メチルエチルケトン、アニソール等が挙げられ、これ等は単一で使用してもよいし混合して使用してもよい。

【0020】この他に、分散剤、界面活性剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、熱重合禁止剤等の各種添加剤を加えてもよい。

【0021】この技術的手段の塗料の調製は、上記酸化錫を主成分とする導電性粉末、分子内に少なくとも2個以上のアクリロイル基若しくはメタクリロイル基を有する(メタ)アクリレート化合物、光重合開始剤及び有機溶剤等について、微粉末を塗料中に十分分散させるために塗料の分散や配合に通常用いられる機器、例えば、サンドミル、ボールミル、アトライター、高速回転攪拌装置、三本ロール等を用いて行われる。

【0022】このようにして調製された導電性塗料組成物は、ロールコート法、スプレー法、バーコート法、ド

THIS PAGE BLANK (USPTO)

クターブレード法、ディッピング法等の一般的な塗布方法により塗布され、また、塗布される対象物としては、例えば、塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリメタクリレート、ABS樹脂等のプラスチック板が挙げられる。

【0023】

【作用】請求項1に係る発明によれば、プラスチックプレートの表面に塗布され、かつ、乾燥された紫外線硬化型導電性塗料に対して300nm以下と400nm以上の波長領域の光を有しない紫外線を照射した後、300nm以上の波長領域の光を有しない紫外線を照射して硬

10 化塗膜を形成している。
【0024】そして、上記紫外線硬化型導電性塗料は、その塗膜に紫外線を照射した時、硬化初期は主に365nm付近の紫外線で硬化が進み、硬化が進むにつれて200nm～300nm付近の紫外線で硬化する割合が増える性質を有している。

【0025】従って、上記紫外線硬化型導電性塗料に対し300nm以下と400nm以上の波長領域の光を有しない紫外線を照射してから、300nm以上の波長領域の光を有しない紫外線を照射しても硬化速度の低下は

【0026】

【実施例】以下、具体的実施例を挙げて、本発明をさらに詳細に説明する。

【0027】まず、以下の要領で紫外線硬化型導電性塗料を調製した。

【0028】(紫外線硬化型導電性塗料を調製) 一次粒径0.02 μ mの酸化アンチモン含有酸化錫粉末(三菱マテリアル製、T-1)100重量部、残存水酸基34

30 mol%のジペンタエリスリトールヘキサアクリレート40重量部、2,4-ジエチルチオキサントン1重量部、ジメチルアミノアセトフェノン1重量部、エチルセロソルブ250重量部、アセタール樹脂10重量部、及び、ヒドロキノン0.1重量部をボールミルに仕込み、10時間分散を行って紫外線硬化型導電性塗料を調製した。

【0029】【実施例1】厚みが3mmでその大きさが1m×1mの透明アクリル板上に、ロールコーターを用いて乾燥後の膜厚が1.5 μ mになるように上記紫外線

40 硬化型導電性塗料を塗布し、常温で30分間乾燥させた後、50℃で10分間熱風乾燥させた。

【0030】次に、120W/cmの高圧水銀ランプを

用いて、まず、300nm以下と400nm以上の波長領域の光をカットして高さ200mmから10秒間紫外線を照射した。次に、300nm以上の波長領域の光を有しない紫外線を同様に20秒間照射し塗膜を硬化させて帯電防止プラスチックプレートを得た。

【0031】そして、上記紫外線照射時におけるアクリル板の最高温度と最大反りを測定すると共に、硬化後の塗膜について鉛筆硬度を測定した。

【0032】これ等の結果を以下の表1に記載する。

【0033】【実施例2】300nm以下と400nm以上の波長領域の光をカットして15秒間紫外線を照射した点と、300nm以上の波長領域の光を有しない紫外線を15秒間照射した点を除き実施例1と同様の条件で帯電防止プラスチックプレートを得、かつ、紫外線照射時におけるアクリル板の最高温度と最大反り、並びに、硬化後の塗膜について鉛筆硬度を測定した。

【0034】これ等の結果を以下の表1に記載する。

【0035】【比較例1】カットフィルターを適用せずに上記120W/cmの高圧水銀ランプにより30秒間紫外線を照射した点を除き実施例1と同様の条件で帯電防止プラスチックプレートを得、かつ、紫外線照射時におけるアクリル板の最高温度と最大反り、並びに、硬化後の塗膜について鉛筆硬度を測定した。

【0036】これ等の結果を以下の表1に記載する。

【0037】【比較例2】上記120W/cmの高圧水銀ランプにより300nm以下と400nm以上の波長領域の光がカットされた紫外線を30秒間照射した点を除き実施例1と同様の条件で帯電防止プラスチックプレートを得、かつ、紫外線照射時におけるアクリル板の最高温度と最大反り、並びに、硬化後の塗膜について鉛筆

硬度を測定した。

【0038】これ等の結果を以下の表1に記載する。

【0039】【比較例3】上記120W/cmの高圧水銀ランプにより300nm以上の波長領域の光がカットされた紫外線を30秒間照射した点を除き実施例1と同様の条件で帯電防止プラスチックプレートを得、かつ、紫外線照射時におけるアクリル板の最高温度と最大反り、並びに、硬化後の塗膜について鉛筆硬度を測定した。

【0040】これ等の結果を以下の表1に記載する。

【0041】

【表1】

THIS PAGE BLANK (USPTO)

	最高温度 (℃)	最大反り (mm)	鉛筆硬度
実施例 1	52	0	5H
実施例 2	60	0	5H
比較例 1	100	35	5H
比較例 2	75	10	4H
比較例 3	36	0	<H

『評価』実施例 1～2 については、紫外線照射時における最高温度が 60℃以下、また、これに伴いアクリル板の最大反りも 0mmであり、かつ、硬化後の塗膜硬度も 5Hであることから、本発明に係る製造方法を適用することにより反り等の変形がなく耐擦傷性に優れた帯電防止プラスチックプレートを簡便に得られることが確認できた。

【0042】これに対し、比較例 1～2 については、紫外線照射時における最高温度が 75～100℃と高くこれに起因してアクリル板の最大反りが 10～35mm程度確認された。また、比較例 3 については、紫外線照射時における最高温度が 36℃と低く各実施例と同様にアクリル板の最大反りが 0mmであったが、硬化後の塗膜

硬度が H以下と低く耐擦傷性に劣ることも確認された。

【0043】

【発明の効果】請求項 1 に係る発明によれば、プラスチックプレートの表面に塗布されかつ乾燥された紫外線硬化型導電性塗料に対して 300nm以下と 400nm以上の波長領域の光を有しない紫外線を照射した後、300nm以上の波長領域の光を有しない紫外線を照射して硬化塗膜を形成しているため、硬化速度の低下を僅かに抑えながら上記プラスチックプレートの温度上昇を防止することが可能となる。

【0044】従って、生産ラインを長くすることなく反り等変形が生じ難い帯電防止プラスチックプレートを製造できる効果を有している。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Abstract (Basic): JP 7150078 A

Process comprises: (1) coating UV-curable conductive coating compsn. (A) contg. electroconductive powder (A1) consisting chiefly of tin oxide, (meth) acrylate cpd. (A2) contg. two or more (meth)acryloyl gps., photoinitiator (A3) and organic solvent (A4) on surfaces of plastic plates (B); (2) drying; then (3) irradiating with UV rays to form cured films. (3) is performed by 1st irradiating with UV rays contg. no UV rays of wavelengths shorter than 300 nm and longer than 400 nm and secondly irradiating UV rays contg. no UV rays of wavelengths longer than 300 nm.

USE - (M) is suitable for mfg. antistatic plastic plates which are used in the electronic industry as containers of semiconductor wafers, floors and/or walls of mfg. plants of semiconductors and various electronic and electric members.

ADVANTAGE - (M) can efficiently produce antistatic plastic plates with a short process line and without causing deformation like warpage.

Dwg.0/0

Title Terms: ANTISTATIC; PLASTIC; PLATE; MANUFACTURE; USEFUL; ELECTRONIC; INDUSTRIAL; COMPRISE; COATING; ULTRAVIOLET; CURE; TYPE; CONDUCTING; COATING; COMPOSITION; CONTAIN; ELECTROCONDUCTING; POWDER; SURFACE; PLASTIC; PLATE

Derwent Class: A85; G02; L03; U11

International Patent Class (Main): C09D-005/24

International Patent Class (Additional): C09D-004/02

File Segment: CPI; EPI

Manual Codes (CPI/A-N): A04-F06E; A08-M09A; A08-S04; A09-A03; A11-B05;

A11-C02B; A11-C02C; A12-E01; G02-A05B; L03-D05A; L03-H04B

Manual Codes (EPI/S-X): U11-C15B

Polymer Indexing (PS):

<01>

001 017; G0817-R D01 D51 D54 G0975-R D55; H0000; P0088-R; L9999 L2573 L2506; K9472; M9999 M2073; K9869 K9847 K9790; K9723; S9999 S1627 S1605

002 017; ND01; ND07; N9999 N7090 N7034 N7023; N9999 N7158 N7034 N7023; K9574 K9483; K9687 K9676; K9712 K9676; B9999 B3305 B3292 B3190; Q9999 Q7330-R; Q9999 Q7476 Q7330; Q9999 Q7498 Q7330; Q9999 Q6848 Q6826; Q9999 Q6893 Q6826; B9999 B3758-R B3747; N9999 N6780-R N6655; N9999 N5856

003 017; D01 D18-R F23; C999 C077 C000; C999 C293

004 017; D01 F48; C999 C088-R C000; C999 C293

005 017; D01 S- 6A; C999 C077 C000; C999 C293

006 017; G3270-R D00 F20 O- 6A Sn 4A G2482-R Sb 5A; A999 A135; S9999 S1514 S1456; B9999 B5209 B5185 B4740

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-150078

(43)公開日 平成7年(1995)6月13日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D	5/24	P Q W		
	4/02	P D V		

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平5-301894

(22)出願日 平成5年(1993)12月1日

(71)出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72)発明者 丸山 耕司

滋賀県草津市野村6-7-11

(54)【発明の名称】 帯電防止プラスチックプレートの製造方法

(57)【要約】

【目的】 生産ラインを長くすることなく反り等変形が生じ難い帯電防止プラスチックプレートの製造方法を提供すること。

【構成】 酸化錫を主成分とする導電性粉末、分子内に少なくとも2個以上のアクリロイル基若しくはメタクリロイル基を有する(メタ)アクリレート化合物、光重合開始剤及び有機溶剤が含まれた紫外線硬化型導電性塗料をプラスチックプレートの表面に塗布し、乾燥した後、紫外線を照射して硬化塗膜を形成する帯電防止プラスチックプレートの製造方法であって、上記紫外線硬化型導電性塗料に対して300nm以下と400nm以上の波長領域の光を有しない紫外線を照射した後、300nm以上の波長領域の光を有しない紫外線を照射して硬化塗膜を形成することを特徴とする。この方法においては余分な光をカットして硬化塗膜を得ているため紫外線照射時におけるプラスチックプレートの温度上昇を防止でき、かつ、硬化速度の低下も僅かとなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】酸化錫を主成分とする導電性粉末、分子内に少なくとも2個以上のアクリロイル基若しくはメタクリロイル基を有する(メタ)アクリレート化合物、光重合開始剤及び有機溶剤が含まれた紫外線硬化型導電性塗料をプラスチックプレートの表面に塗布し、乾燥した後、紫外線を照射して硬化塗膜を形成する帯電防止プラスチックプレートの製造方法において、
上記紫外線硬化型導電性塗料に対して300nm以下と400nm以上の波長領域の光を有しない紫外線を照射した後、300nm以上の波長領域の光を有しない紫外線を照射して硬化塗膜を形成することを特徴とする帯電防止プラスチックプレートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は帯電防止プラスチックプレートの製造方法に係り、特に、反り等変形が生じ難い帯電防止プラスチックプレートの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】半導体ウエハー保存容器、電子、電気部材、半導体の製造工場の床材、壁材等は、その用途によって帯電防止効果を有することが必要である。そのため、従来はこれ等部材をカーボン粉末や金属粉末入り塗料でコーティングしたり、あるいはカーボン粉末、カーボン繊維、金属繊維等を樹脂に練り込んで形成する方法等が採られている。

【0003】しかし、これ等の従来法では塗膜及び成型品自体が着色しているために不透明であり、内容物を透視することができず、透明性が必要な用途には使用することができないという欠点がある。

【0004】このような問題を解決するため、特開昭57-85866号公報には、酸化錫を主成分とする導電性微粉末を塗料バインダー中に含有させた塗料が開示されている。この塗料は透明でかつ帯電防止機能を有する塗膜を形成し得るが、塗料バインダーが熱可塑性樹脂にて構成されているため、得られた塗膜は一般に耐擦傷性・耐溶剤性を発現し得ない欠点があった。

【0005】一方、特開昭60-60166号公報には、上述した耐擦傷性・耐溶剤性を向上させるため、酸化錫を主成分とする導電性微粉末を光硬化性塗料バインダー中に含有させ紫外線又は可視光線等で硬化させる塗料が提案されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところで、特開昭60-60166号公報記載の塗料は、この塗料中に含まれる酸化錫を主成分とする導電性微粉末が紫外線を吸収する性質を有しているため塗膜の紫外線硬化速度が遅くなる欠点があり、かつ、空气中で硬化させるために酸素阻害を受けて上記硬化速度が更に低下する問題点を有して

いた。

【0007】このため、多量の紫外線を照射する必要があるが、多量の紫外線を一度に照射すると発熱に伴うプラスチックプレートの変形が問題となる。

【0008】他方、紫外線照射ラインを長くして弱い紫外線を徐々に照射する方法も考えられる。しかし、それを実現するためには生産ラインを長くする必要がありコスト面で不利となる問題を有していた。

【0009】本発明はこのような問題点に着目してなされたもので、その課題とするところは、生産ラインを長くすることなく反り等変形が生じ難い帯電防止プラスチックプレートの製造方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】このような技術的背景の下、本発明者は上記問題を解決するため鋭意研究重ねたところ、被照射物に対し300nm以下と400nm以上の波長領域の光を有しない紫外線を照射した場合には被照射物の温度が若干上昇するのに対し、300nm以上の波長領域の光を有しない紫外線を照射した場合には被照射物の温度上昇が僅かであることを見出した。

【0011】また、紫外線硬化型導電性塗料は、その塗膜に対し紫外線を照射した時、硬化の初期は主に365nm付近の紫外線で硬化が進むが、硬化が進むにつれて200nm～300nm付近の紫外線で硬化する割合が増える性質を有していることを見出した。本発明はこれ等発見に基づき完成されるに至ったものである。

【0012】すなわち、請求項1に係る発明は、酸化錫を主成分とする導電性粉末、分子内に少なくとも2個以上のアクリロイル基若しくはメタクリロイル基を有する(メタ)アクリレート化合物、光重合開始剤及び有機溶剤が含まれた紫外線硬化型導電性塗料をプラスチックプレートの表面に塗布し、乾燥した後、紫外線を照射して硬化塗膜を形成する帯電防止プラスチックプレートの製造方法を前提とし、上記紫外線硬化型導電性塗料に対して300nm以下と400nm以上の波長領域の光を有しない紫外線を照射した後、300nm以上の波長領域の光を有しない紫外線を照射して硬化塗膜を形成することを特徴とするものである。

【0013】このような技術的手段において300nm以下と400nm以上の波長領域の光を有しない紫外線は、中圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ等の紫外線ランプの300nm以下と400nm以上の波長領域の光をカットすることにより得られる。また、300nm以上の波長領域の光を有しない紫外線は、上記と同様のランプの300nm以上の波長領域の光をカットすることにより得られる。

【0014】300nm以下と400nm以上の波長領域の光を有しない紫外線を照射すると若干温度が上がるが、300nm以上の波長領域の光を有しない紫外線は照射してもほとんど被照射物の温度は上がらない。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

【0015】従って、300nm以下と400nm以上の波長領域の光を有しない紫外線を温度が上がり過ぎない程度に照射した後、300nm以上の波長領域の光を有しない紫外線を照射することにより、被照射物の温度を上げないで紫外線硬化させることが可能となる。尚、光をカットした場合、塗膜の硬化速度の低下が問題となることが多いが、光を全くカットしない場合に比べてライン速度は70%~80%に低下するだけであり、ライン速度的には影響が少ない。

【0016】また、この技術的手段においては、酸化錫を主成分とする導電性粉末、分子内に少なくとも2個以上のアクリロイル基若しくはメタクリロイル基を有する(メタ)アクリレート化合物、光重合開始剤及び有機溶剤が含まれた紫外線硬化型導電性塗料を適用することを前提としている。そして、2個以上のアクリロイル基若しくはメタクリロイル基を有する(メタ)アクリレート化合物としては、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ノナエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラプロピレンエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ノナプロピレンエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、グリセロールトリ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)-イソシアヌル酸エステル(メタ)アクリレート、2, 2-ビス[4-(アクリロキシジエトキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(メタクリロキシジエトキシ)フェニル]プロパン、3-フェノキシ-2-プロパノイルアクリレート、1, 6-ビス(3-アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピル)-ヘキシルエーテル等が挙げられる。

【0017】一方、上記導電性粉末は酸化錫を主成分とするものであり、アンチモンを0.1~20重量%含有する酸化錫が好適に使用される。また、その粒径が大きくなると可視光線を散乱し、得られた塗膜の透明性が低下するのでその粒径は0.4μm以下に限定される。

【0018】また、この技術的手段において適用される光重合開始剤としては、例えば、ジフェニルモノサルファイド、ジベンゾチアゾイルモノサルファイド及び、ジサルファイド等のサルファイド類；チオキサントン、2-エチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン等のチオキサントン誘導体；ヒドラゾン、アソビスイソプロピロニトリル等のア

ゾ化合物；ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾフェノン、ジメチルアミノベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ベンジルアントラキノン、*t*-ブチルアントラキノン、2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-アミノアントラキノン、2-クロロアントラキノン等の芳香族カルボニル化合物；*p*-ジメチルアミノ安息香酸メチル、*p*-ジメチルアミノ安息香酸エチル、*p*-ジメチルアミノ安息香酸ブチル、*p*-ジエチルアミノ安息香酸イソプロピル等のジアルキルアミノ安息香酸エステル；ベンゾインパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、キュメンハイドロパーオキサイド等の過酸化物；9-フェニルアクリジン、9-*p*-メトキシフェニルアクリジン、9-アセチルアミノアクリジン、ベンズアクリジン等のアクリジン誘導体；9, 10-ジメチルベンズフェナジン、9-メチルベンズフェナジン、10-メトキシベンズフェナジン等のフェナジン誘導体；6, 4', 4"-トリメトキシ-2, 3-ジフェニルキノキサリン等のキノキサリン誘導体；2, 4, 5-トリフェニルイミダゾイル二量体、2-ニトロフルオレン、2, 4, 6-トリフェニルピリウム四弗化ホウ素塩、2, 4, 6-トリス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、3, 3'-カルボニルビスクマリン、チオミヒラーケトン等が適用できる。

【0019】また、有機溶剤としては特に限定されないが、沸点が低いもの若しくは揮発性の高いものは塗工中の蒸発により塗料粘度が変化する問題があり、高沸点のものは乾燥工程に時間を要することになる。そのため、沸点60~160℃程度の溶剤が好ましく、また、導電体との親和性のため酸素を含有するものを含むことが望ましい。例えば、シクロヘキサノン、エチレングリコールモノメチルエーテル(メチルセロソルブ)、エチレングリコールモノエチルエーテル(エチルセロソルブ)、ジエチレングリコールジメチルエーテル、酢酸ブチル、イソプロピルアセトン、メチルエチルケトン、アニソール等が挙げられ、これ等は単一で使用してもよいし混合して使用してもよい。

【0020】この他に、分散剤、界面活性剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、熱重合禁止剤等の各種添加剤を加えてもよい。

【0021】この技術的手段の塗料の調製は、上記酸化錫を主成分とする導電性粉末、分子内に少なくとも2個以上のアクリロイル基若しくはメタクリロイル基を有する(メタ)アクリレート化合物、光重合開始剤及び有機溶剤等について、微粉末を塗料中に十分分散させるために塗料の分散や配合に通常用いられる機器、例えば、サンドミル、ボールミル、アトライター、高速回転攪拌装置、三本ロール等を用いて行われる。

【0022】このようにして調製された導電性塗料組成物は、ロールコート法、スプレー法、バーコート法、ド

THIS PAGE BLANK (USPTO)

クターブレード法、ディッピング法等の一般的な塗布方法により塗布され、また、塗布される対象物としては、例えば、塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリメタクリレート、ABS樹脂等のプラスチック板が挙げられる。

【0023】

【作用】請求項1に係る発明によれば、プラスチックプレート10の表面に塗布され、かつ、乾燥された紫外線硬化型導電性塗料に対して300nm以下と400nm以上の波長領域の光を有しない紫外線を照射した後、300nm以上の波長領域の光を有しない紫外線を照射して硬化塗膜を形成している。

【0024】そして、上記紫外線硬化型導電性塗料は、その塗膜に紫外線を照射した時、硬化初期は主に365nm付近の紫外線で硬化が進み、硬化が進むにつれて200nm～300nm付近の紫外線で硬化する割合が増える性質を有している。

【0025】従って、上記紫外線硬化型導電性塗料に対し300nm以下と400nm以上の波長領域の光を有しない紫外線を照射してから、300nm以上の波長領域の光を有しない紫外線を照射しても硬化速度の低下は僅かであり、また、余分な光をカットするためプラスチックプレートの温度上昇を防止することが可能となる。

【0026】

【実施例】以下、具体的実施例を挙げて、本発明をさらに詳細に説明する。

【0027】まず、以下の要領で紫外線硬化型導電性塗料を調製した。

【0028】(紫外線硬化型導電性塗料を調製) 一次粒径0.02μmの酸化アンチモン含有酸化錫粉末(三菱マテリアル製、T-1)100重量部、残存水酸基34mol%のジペンタエリスリトールヘキサアクリレート40重量部、2,4-ジエチルチオキサントン1重量部、ジメチルアミノアセトフェノン1重量部、エチルセロソルブ250重量部、アセタール樹脂10重量部、及び、ヒドロキノン0.1重量部をボールミルに仕込み、10時間分散を行って紫外線硬化型導電性塗料を調製した。

【0029】[実施例1] 厚みが3mmでその大きさが1m×1mの透明アクリル板上に、ロールコーターを用いて乾燥後の膜厚が1.5μmになるように上記紫外線硬化型導電性塗料を塗布し、常温で30分間乾燥させた後、50℃で10分間熱風乾燥させた。

【0030】次に、120W/cmの高圧水銀ランプを

用いて、まず、300nm以下と400nm以上の波長領域の光をカットして高さ200mmから10秒間紫外線を照射した。次に、300nm以上の波長領域の光を有しない紫外線を同様に20秒間照射し塗膜を硬化させて帯電防止プラスチックプレートを得た。

【0031】そして、上記紫外線照射時におけるアクリル板の最高温度と最大反りを測定すると共に、硬化後の塗膜について鉛筆硬度を測定した。

【0032】これ等の結果を以下の表1に記載する。

【0033】[実施例2] 300nm以下と400nm以上の波長領域の光をカットして15秒間紫外線を照射した点と、300nm以上の波長領域の光を有しない紫外線を15秒間照射した点を除き実施例1と同様の条件で帯電防止プラスチックプレートを得、かつ、紫外線照射時におけるアクリル板の最高温度と最大反り、並びに、硬化後の塗膜について鉛筆硬度を測定した。

【0034】これ等の結果を以下の表1に記載する。

【0035】[比較例1] カットフィルターを適用せずに上記120W/cmの高圧水銀ランプにより30秒間紫外線を照射した点を除き実施例1と同様の条件で帯電防止プラスチックプレートを得、かつ、紫外線照射時におけるアクリル板の最高温度と最大反り、並びに、硬化後の塗膜について鉛筆硬度を測定した。

【0036】これ等の結果を以下の表1に記載する。

【0037】[比較例2] 上記120W/cmの高圧水銀ランプにより300nm以下と400nm以上の波長領域の光がカットされた紫外線を30秒間照射した点を除き実施例1と同様の条件で帯電防止プラスチックプレートを得、かつ、紫外線照射時におけるアクリル板の最高温度と最大反り、並びに、硬化後の塗膜について鉛筆硬度を測定した。

【0038】これ等の結果を以下の表1に記載する。

【0039】[比較例3] 上記120W/cmの高圧水銀ランプにより300nm以上の波長領域の光がカットされた紫外線を30秒間照射した点を除き実施例1と同様の条件で帯電防止プラスチックプレートを得、かつ、紫外線照射時におけるアクリル板の最高温度と最大反り、並びに、硬化後の塗膜について鉛筆硬度を測定した。

【0040】これ等の結果を以下の表1に記載する。

【0041】

【表1】

THIS PAGE BLANK (USPTO)

	最高温度 (°C)	最大反り (mm)	鉛筆硬度
実施例 1	52	0	5H
実施例 2	60	0	5H
比較例 1	100	35	5H
比較例 2	75	10	4H
比較例 3	36	0	<H

『評価』実施例1～2については、紫外線照射時における最高温度が60℃以下、また、これに伴いアクリル板の最大反りも0mmであり、かつ、硬化後の塗膜硬度も5Hであることから、本発明に係る製造方法を適用することにより反り等の変形がなく耐擦傷性に優れた帯電防止プラスチックプレートを簡便に得られることが確認できた。

【0042】これに対し、比較例1～2については、紫外線照射時における最高温度が75～100℃と高くこれに起因してアクリル板の最大反りが10～35mm程度確認された。また、比較例3については、紫外線照射時における最高温度が36℃と低く各実施例と同様にアクリル板の最大反りが0mmであったが、硬化後の塗膜

硬度がH以下と低く耐擦傷性に劣ることも確認された。

【0043】

【発明の効果】請求項1に係る発明によれば、プラスチックプレートの表面に塗布されかつ乾燥された紫外線硬化型導電性塗料に対して300nm以下と400nm以上の波長領域の光を有しない紫外線を照射した後、300nm以上の波長領域の光を有しない紫外線を照射して硬化塗膜を形成しているため、硬化速度の低下を僅かに抑えながら上記プラスチックプレートの温度上昇を防止することが可能となる。

【0044】従って、生産ラインを長くすることなく反り等変形が生じ難い帯電防止プラスチックプレートを製造できる効果を有している。

THIS PAGE BLANK (USPTO)